

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013187788

WPI Acc No: 2000-359661/200031

XRAM Acc No: C00-108926

Cyano-acrylate curing resin composition containing vinyl polymer having

end acryl functional groups providing flexibility, used for instant adhesives

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000119350	A	20000425	JP 98292671	A	19981015	200031 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98292671 A 19981015

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000119350	A		26	C08F-290/02	

Abstract (Basic): JP 2000119350 A

NOVELTY - A new curing composition contains a specific vinyl polymer which has at least one acryl group on its molecular end and a cyanoacrylate compound.

DETAILED DESCRIPTION - A new curing composition contains a specific vinyl polymer which has at least one acryl group of $-OC(O)C(R)=CH_2$ on its molecular end and a cyanoacrylate compound

R=H or 1-20C organic group

USE - For instant adhesives bonding instantly glass, metal, plastics, woods, paper, or textiles. It is also used for sealing material, paint, films, gaskets, resist, plastics moldings, or artificial marble stones.

ADVANTAGE - The new composition has flexibility and elasticity after curing.

pp; 26 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: The main chain

of the vinyl polymer is produced by polymerizing the monomers of (meth)acryl, acrylonitrile, aromatic vinyl, fluoro-vinyl, or silicone-vinyl. The main chain of the vinyl polymer is acrylate polymer

or styrene polymer. It has a number average molecular weight (Mn) of at

least 3,000. It has a Mw/Mn ratio of smaller than 1.8 (Mw=weight average molecular weight as measured with gel permeation chromatography). It is produced by living radical polymerization, especially atom transferring radical polymerization. A copper, nickel,

ruthenium or iron complex is used as the catalyst for the living radical polymerization.

Title Terms: CYANO; ACRYLATE; CURE; RESIN; COMPOSITION; CONTAIN; VINYL;

POLYMER; END; ACRYL; FUNCTION; GROUP; FLEXIBLE; INSTANT; ADHESIVE
 Derwent Class: A14; A81; G03
 International Patent Class (Main): C08F-290/02
 International Patent Class (Additional): C08F-004/06; C08F-008/42;
 C09D-004/06; C09J-004/04; C08F-290/02; C08F-220-50
 File Segment: CPI
 Manual Codes (CPI/A-N): A04-D; A04-F01A1; A12-A05B1; G03-B02D1; G03-B04
 Polymer Indexing (PS):
 <01>
 001 018; G0351-R G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51
 D53
 D58 D63 D87 F41 F89; H0000; L9999 L2573 L2506; L9999 L2391;
 L9999
 L2153-R; L9999 L2017; L9999 L2186-R; L9999 L2813; M9999 M2073;
 M9999 M2017; M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2813; H0191;
 S9999
 S1285-R; S9999 S1434; H0180; L9999 L2835; M9999 M2835; P0088
 002 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58; R00817 G0475
 G0260
 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12; G0102-R G0022 D01
 D12
 D10 D18 D51 D53; G0022-R D01 D51 D53 D69 F- 7A; G0022-R D01 D51
 D53
 Si 4A; H0000; L9999 L2573 L2506; L9999 L2391; L9999 L2153-R;
 L9999
 L2017; L9999 L2186-R; L9999 L2813; M9999 M2073; M9999 M2017;
 M9999
 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2813; H0191; S9999 S1285-R; S9999
 S1434; H0180; L9999 L2835; M9999 M2835; H0022 H0011; H0033
 H0011;
 L9999 L2528 L2506; P1741 ; P0088 ; P0102
 003 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58
 D76
 D88; H0000; L9999 L2573 L2506; L9999 L2391; L9999 L2153-R;
 L9999
 L2017; L9999 L2186-R; L9999 L2813; M9999 M2073; M9999 M2017;
 M9999
 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2813; H0191; S9999 S1285-R; S9999
 S1434; H0180; L9999 L2835; M9999 M2835; P1741 ; P1752
 004 018; ND01; ND04; Q9999 Q6655 Q6644; B9999 B4035 B3930 B3838
 B3747;
 N9999 N5721-R; K9518 K9483; K9529 K9483; K9552 K9483; K9574
 K9483;
 K9563 K9483; K9609 K9483; Q9999 Q9007; Q9999 Q7158-R Q7114;
 Q9999
 Q9018; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; Q9999 Q6826-R; K9483-R; K9676-
 R;
 B9999 B3930-R B3838 B3747; ND06; B9999 B4988-R B4977 B4740;
 B9999
 B5094 B4977 B4740; B9999 B5107-R B4977 B4740
 005 018; D01 D11 D10 D50 D63 D69 D90 F90 F41 Br 7A E28 E00; H0226
 006 018; R24000 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58
 D61
 D83 F36 F35 K- 1A; H0226
 007 018; Br 7A; H0157
 008 018; D01 D61-R Cu 1B Tr Ni 8B Ru Fe; C999 C055 C000; C999 C293

009 018; D01 D11 D10 D50 D61-R D70 F10 F07 Br 7A Cu 1B Tr; C999
 C055
 C000; C999 C293
 010 018; D01 D11 D10 D50 D63 D69 D90 F90 F41 Br 7A E28 E00; C999
 C146
 C113; C999 C293
 011 018; D01 D26 D11 D10 D58 D63 F12 D53 D51
 <02>
 001 018; H0022 H0011; G0420 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51
 D53
 D58 D63 F12 F41 F89; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51
 D53
 D63 F41 F89 D11 D18-R D19 D18 D35 D76 D69 D95 F12 F91 Si 4A F-
 7A
 H0204; L9999 L2528 L2506; P0088
 002 018; H0022 H0011; G0420 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51
 D53
 D58 D63 F12 F41 F89; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11
 D10
 D26 D18-R D19 D18 D35 D76 D58 D69 D95 F12 F91 F41 Si 4A F- 7A
 H0204
 ; L9999 L2528 L2506; P0088
 003 018; ND01; ND04; Q9999 Q6655 Q6644; B9999 B4035 B3930 B3838
 B3747;
 N9999 N5721-R; K9518 K9483; K9529 K9483; K9552 K9483; K9574
 K9483;
 K9563 K9483; K9609 K9483; Q9999 Q9007; Q9999 Q7158-R Q7114;
 Q9999
 Q9018; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; Q9999 Q6826-R; K9483-R; K9676-
 R;
 B9999 B3930-R B3838 B3747
 <03>
 001 018; P0000; S9999 S1263 S1070; S9999 S1161-R S1070
 002 018; N9999 N5721-R; K9574 K9483; K9698 K9676; K9701 K9676;
 B9999
 B5447 B5414 B5403 B5276; Q9999 Q9132
 ?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119350

(P2000-119350A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 290/02		C 0 8 F 290/02	4 J 0 1 5
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06	4 J 0 2 7
C 0 9 J 4/04		C 0 9 J 4/04	4 J 1 0 0
// C 0 8 F 4/06		C 0 8 F 4/06	
8/42		8/42	

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-292671	(71) 出願人	000000941 鎭淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成10年10月15日 (1998. 10. 15)	(72) 発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鎭淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
		(72) 発明者	藤田 雅幸 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鎭淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

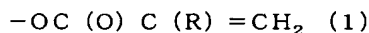
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含むシアノアクリレート系硬化性組成物を提供することにより、従来の固くてもろい2-シアノアクリレート系硬化性組成物に柔軟性を付与することを課題とする。

【解決手段】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体 (I) 及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。

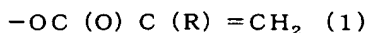


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

このビニル系重合体 (I) の重合体主鎖は、限定はされないが、メタ (アクリル) 系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式1



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物。

【請求項2】一般式1中のRが、水素またはメチル基である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを重合して製造されることを特徴とする請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖がアクリル酸エステル系重合体である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項5】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖がスチレン系重合体である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項6】ビニル系重合体(I)の数平均分子量が3000以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】ビニル系重合体(I)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満である請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】ビニル系重合体(I)が、リビングラジカル重合により製造されるものであることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

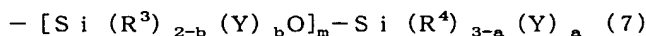
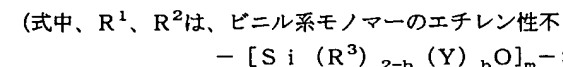
【請求項9】リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項8記載の硬化性組成物。

【請求項10】原子移動ラジカル重合の触媒である金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体であることを特徴とする請求項9記載の硬化性組成物。

【請求項11】原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項10記載の硬化性組成物。

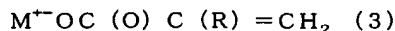
【請求項12】ビニル系重合体(I)が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項13】ビニル系重合体(I)が、一般式2



(式中、R³およびR⁴は、いずれも炭素数1～20のアシル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃Si-

飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で表される化合物との反応により製造されることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

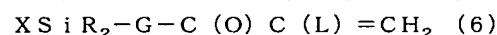
【請求項14】ビニル系重合体(I)が、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)で表される化合物との反応により製造されることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項15】ビニル系重合体(I)が、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5 HO-R'

【請求項16】ビニル系重合体(I)が、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I I)に一般式6で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造されることを特徴とする請求項1～12記載のいずれか一項に記載の硬化性組成物。



(式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1～20の有機基より選択される)

【請求項17】一般式6のGが-CH₂O-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-および-CH₂CH(CH₃)CH₂O-から成る群より選択され、さらにLが水素原子またはメチル基より選択される請求項16に記載の硬化性組成物。

【請求項18】ビニル系重合体(I I)のシラノール基が一般式7で示されることを特徴とする請求項16又は17に記載の硬化性組成物。

(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R³ま

たは R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基を示す。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+m+b \geq 1$ であることを満足するものとする。)

【請求項19】シラノール基が一般式7において $m=0$ である場合の請求項19記載の硬化性組成物。

【請求項20】ビニル系重合体(11)が、末端に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体と、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応をおこなった後、加水分解性基の加水分解をおこなってシラノール基に変換することにより製造されるものであることを特徴とする請求項16～19のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項21】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物が、クロロジメチルシランであることを特徴とする請求項20記載の硬化性組成物。

【請求項22】硬化促進剤を含有することを特徴とする請求項1～21のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項23】硬化促進剤がクラウンエーテル類およびその類縁体、ポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体から選択されたものであることを特徴とする請求項22記載の硬化性組成物。

【請求項24】柔軟化剤を含有することを特徴とする請求項1～21のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項25】請求項1～21のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体及びシアノアクリレート系化合物を含有する硬化性組成物及びその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】2-シアノアクリレートを主成分とするシアノアクリレート系接着剤は、主成分の2-シアノアクリレートが微量の水分または塩基性物質の存在により、容易にアニオン重合して急速に硬化するという性質を利用するものであり、瞬間接着剤として広く各種産業界、医療分野、レジャー分野、更には一般家庭においても使用されているものである。しかしながら、一般に市販されているシアノアクリレート系接着剤は、瞬間的にガラス、金属、プラスチック、木、織物、紙等を接着するという便利な特性を持つ反面、一般的には以下の様な種々の欠点を潜在させている。

【0003】<欠点1>刺激臭を有している為、接着剤を多量に用いる接着作業において、換気が不良であると不快感を感じることもある。

【0004】<欠点2>揮発した2-シアノアクリレートが大気中の水分で重合し、白い粉となって被着体の接

着部周辺に付着して(白化現象)、被着体の外観を損ねたり、電気・電子部品の接着に適用された場合、接点部への白色粉の付着が接点不良を引き起こすことがある。

【0005】<欠点3>硬化物が硬いため、被着体が柔軟である場合に被着体の屈曲を阻害する恐れがある。

【0006】それらの欠点を解消するため種々の提案が従来からなされており、刺激臭および白化現象の改善としては、原料の2-シアノアクリレートとしてメトキシエチル2-シアノアクリレート、エトキシエチル2-シアノアクリレート等のアルコキシアルキル2-シアノアクリレート、更にはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレート等を用いることが提案されている。例えば、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートにアルキル2-シアノアクリレートを併用する方法(特公平1-24190)、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートにトリクロルトリフルオロエタンを併用する方法(特公昭62-47462)、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートに水分、ラジカル重合禁止剤、アニオン重合禁止剤を併用する方法(特公昭58-53676)、シアノアセテート含有量5重量%以下、アルコール含有量5重量%以下および水分含有量0.02～0.2重量%であるアルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートにアニオン重合防止剤を併用する方法(特開昭55-151074)、2-アルコキシエチルシアノアセテート含有量0～5重量%および2-アルコキシエタノール含有量0～5重量%であるアルコキシアルキル2-シアノアクリレートにラジカル重合禁止剤およびアニオン重合禁止剤を併用含有する方法(特開昭54-97636)等が提案され、それらにより刺激臭および白化現象の低減されたシアノアクリレート系接着剤が一部上市されている。しかしながら、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤は、その他の或いは汎用の2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤に比較して保存安定性が良好であるとは言えないものである。一方、シアノアクリレート系接着剤組成物の安定性を高める方法として、各種各様の安定剤、重合禁止剤が提案され、その中には三フッ化ホウ素および三フッ化ホウ素錯塩(以下それぞれ BF_3 および BF_3 錯塩ともいう)から選ばれた化合物と BF_3 以外の酸性ガスおよび特定化合物を使用する方法(特開昭62-100568)、ホウフッ化水素酸を使用する方法(特開平3-7786)等も提案されているが、これらの方法も、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤に対しては必ずしも有効なものであるとは言えないものである。従って、アルコキシアルキル2-

シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤は刺激臭および白化現象を改善するものとして期待されながら、汎用タイプの瞬間接着剤より保存安定性が悪いと接合剤の販売方法が著しく限定され、用途も工業用に留まらざるを得ないというものであった。

【0007】さらに、シアノアクリレート系接着剤に柔軟性を付与する方法としても、可塑剤（特開平2-34678）、ポリマー（特開平2-34678、特開平5-247409）または多官能化合物（特開平6-145605、特開平6-145606）等の柔軟化剤を添加する方法が提案されている。刺激臭、白化現象、柔軟性を同時に解決するためには、上記の技術を組み合わせるシアノアクリレート系接着剤とすることが考えられるが、前記した様に、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤自体保存安定性に優れたものではなく、それに以上の様な化合物を添加して得られる接着剤は保存安定性がさらに悪くなるうえに、接着速度もやや遅いという点も加わり、接着剤の使用方法及び使用者あるいは販売方法及び販売者が、前記したものより更に限定され、用途も工業用に限定せざるを得ないものである。これらの問題点を解決する方法としては、特開平10-176142に開示されているものがあるが、柔軟性の付与、更にはゴム弾性の付与という点においては不十分である。

【0008】一方、分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのものの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0009】ビニル系重合体、特に（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報）。

【0010】しかし、アルケニル基を末端に有する（メタ）アクリル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0011】特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両

末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0012】一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

【0013】しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

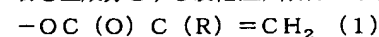
【0014】さらに、ラジカル重合活性のあるアクリル官能性基を、ラジカル重合により重合される（メタ）アクリル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端にアクリル官能性基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】シアノアクリレート系接着剤は瞬間接着剤として工業用だけではなく、一般消費者にも利用されているものであり、硬化物に柔軟性がある瞬間接着剤は工業用のみでなく一般消費者も待望しているものであり、工業界においても保存安定性及び接着速度の更なる改良が要求されているものである。従来の2-シアノアクリレートも、上記の通り多くの問題点をかかえている。本発明は、硬化物が柔軟であるシアノアクリレート系瞬間接着剤を提供することを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体（I）及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。



（式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

このビニル系重合体（I）の重合体主鎖は、限定はされないが、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからな

る群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ビニル系重合体(I)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満であることが好ましい。

【0017】ビニル系重合体(I)は、リビングラジカル重合で製造することが好ましく、原子移動ラジカル重合により製造することが更に好ましい。ビニル系重合体(I)は、限定はされないが、一般式2- CR^1R^2X (2)

(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3

$M^+OC(O)C(R)=CH_2$ (3)

(式中、 R は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行う方法等によって製造することが好ましい。

【0018】さらに、本発明では上記組成物に硬化促進剤が併用されていることが好ましい。また本発明は、本発明の硬化性組成物を用いた接着剤でもある。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。

- $OC(O)C(R)=CH_2$ (1)

(式中、 R は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。)

まず、以下に重合体(I)について説明する。

<<重合体(I)>>

<重合体(I)の主鎖>重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-

ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、メタ(アクリル)系モノマー、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わず、その際は、これらの好ましいモノマーが重

量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0020】重合体(I)の分子量分布、すなわち重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0021】重合体(I)の分子量については特に制限はないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

<重合>本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0022】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0023】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得ら

れないという問題点もある。

【0024】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(Mw/Mnが1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0025】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0026】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0027】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的不利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules)1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science)1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macro

molecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0028】本発明において、これらのうちのどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0029】まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0030】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0031】次に、リビングラジカル重合について説明する。

【0032】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,

2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

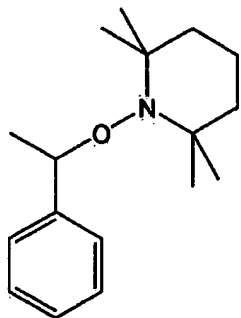
【0033】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0034】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

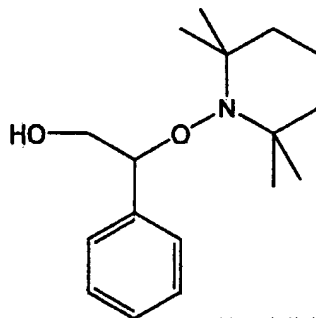
【0035】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0036】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有す



るものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を

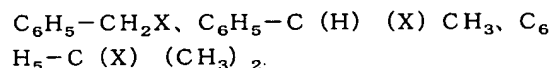
有する重合体が得られる。

【0037】上記のニトロキンド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

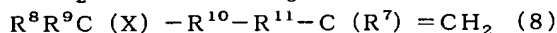
【0038】次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

【0039】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。

【0040】具体的に例示するならば、

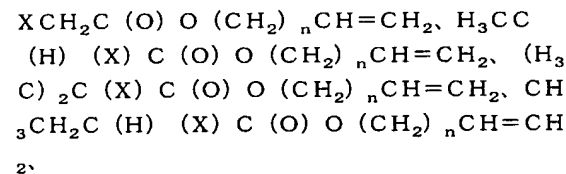


（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^7 は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、 R^8 、 R^9 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{10} は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、 $-\text{C}(\text{O})-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{11} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）置換基 R^8 、 R^9 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^8 と R^9 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

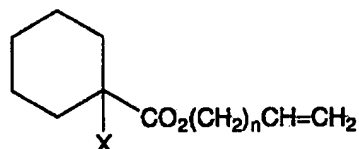
【0043】一般式8で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



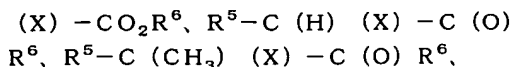
2、

【0044】

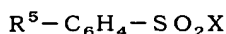
【化2】



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ



（式中、 R^5 および R^6 は同一または異なって、水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

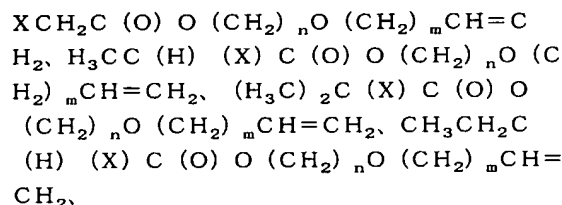


（上記の各式において、 R^5 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

【0041】リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に一般式2で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

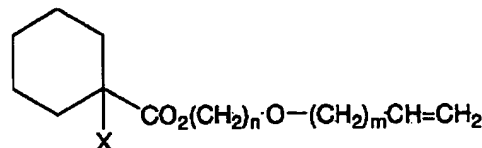
【0042】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式8に示す構造を有するものが例示される。

素、nは0～20の整数）

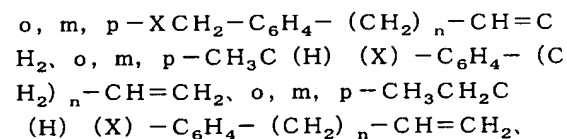


【0045】

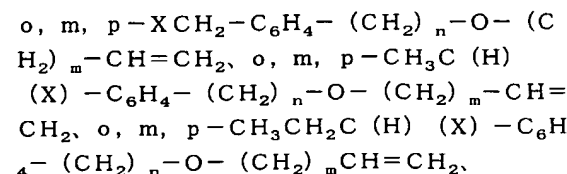
【化3】



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数）



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数）



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

素、 n は1～20の整数、 m は0～20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2, o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2, o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=C(H)_2,$

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-H_2C=C(R^7)-R^{11}-C(R^8)(X)-R^{12}-R^9(9)$

(式中、 R^7, R^8, R^9, R^{11}, X は上記に同じ、 R^{12} は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-, m-, p-$ フェニレン基を表す)

R^{11} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{12} として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{11} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{12} としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0046】一般式9の化合物を具体的に例示するならば、

$CH_2=CHCH_2X, CH_2=C(CH_3)CH_2X, CH_2=CHC(H)(X)CH_3, CH_2=C(CH_3)C(H)(X)CH_3, CH_2=CHC(H)(X)(CH_3)_2, CH_2=CHC(H)(X)C_2H_5, CH_2=CHC(H)(X)CH(CH_3)_2, CH_2=CHC(H)(X)CH(CH_3)CH_2CH_3,$

$R^8R^9C(X)-R^{10}-R^{11}-C(H)(R^7)CH_2-[Si(R^{13})_2]_b(Y)_bO]_m-Si(R^{14})_{3-a}(Y)_a(10)$

(式中、 $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, X$ は上記に同じ、 R^{13}, R^{14} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(R')_3SiO-(R')$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{13} または R^{14} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式10の化合物を具体的に例示するならば、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3, CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3, (CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3, CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3), CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3), (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3), (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3,$

$(CH_2)_m-CH=CH_2, o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2, o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2,$

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1～20の整数、 m は0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式9で示される化合物が挙げられる。

$(X)C_6H_5, CH_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5, CH_2=CHCH_2C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_5C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_6C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_7C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_8C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{10}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{11}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{12}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{13}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{14}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{15}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{16}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{17}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{18}C(H)(X)-CO_2R, CH_2=CH(CH_2)_{19}C(H)(X)-CO_2R,$

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0047】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

$o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X, o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X,$

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)等である。

【0048】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式10に示す構造を有するものが例示される。

$(R^7)CH_2-[Si(R^{13})_2]_b(Y)_bO]_m-Si(R^{14})_{3-a}(Y)_a(10)$

$(OCH_3)_3, XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3, CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3, (CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3, CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3), CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3), (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3), (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3,$

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0～20の整数、)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3, XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_2, H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3), CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3), XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3), (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3), (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3,$

$R, RC(O)-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-C(O)R$

(上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)

$XCH_2-C(O)-CH_2X, H_3C-C(H)(X)-C(O)-C(H)(X)-CH_3, (H_3C)_2C(X)-C(O)-C(X)(CH_3)_2, C_6H_5C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)C_6H_5$

(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)

$XCH_2CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_2X, CH_3C(H)(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(X)(CH_3)_2$

(上記式中、nは1～20の整数を表す)

$XCH_2C(O)C(O)CH_2X, CH_3C(H)(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)C(O)C(O)C(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XCH_2CO_2-C_6H_4-OCOCH_2X, o-, m-, p-CH_3C(H)(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(H)(X)CH_3, o-, m-, p-(CH_3)_2C(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XSO_2-C_6H_4-SO_2X$

(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0052】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

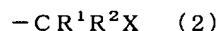
【0053】上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 CO_2 を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0054】この重合は、限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

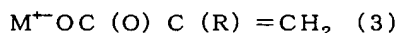
<重合体(I)の末端官能基の導入の概要>以下に、重合体(I)の末端官能基の導入について説明する。

【0055】本発明の重合体(I)の末端に一般式1で示される基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1, R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。

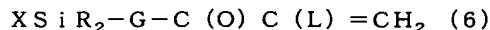


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。 $HO-R'-OC(O)C(R)=CH_2 \quad (5)$ (式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭

素数2～20の2価の有機基を表す。)

④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(ⅠⅠ)に一般式6で表わされるケイ素化合物を反応による方法。

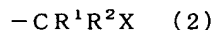


(式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1～20の有機基より選択される)

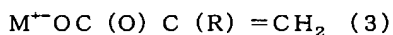
以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

<重合体(Ⅰ)の末端官能基の導入①>上記①の方法について説明する。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【0056】一般式3で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 -H 、 -CH_3 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{-(CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $\text{-C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{-CH}_2\text{OH}$ 、 -CN 、等が挙げられ、好ましくは -H 、 -CH_3 である。 M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用量は、一般式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例え

ば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～70℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは50℃以下、更に好ましくは室温で行う。

<重合体(Ⅰ)の末端官能基の導入②>上記②の方法について説明する。

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。

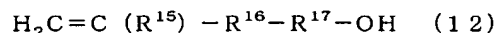


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式4で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 -H 、 -CH_3 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{-(CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $\text{-C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{-CH}_2\text{OH}$ 、 -CN 、等が挙げられ、好ましくは -H 、 -CH_3 である。

【0057】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

【0058】(a)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式12等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



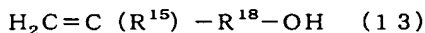
(式中、 R^{15} は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{16} は -C(O)O- (エステル基)、または o- 、 m- もしくは p- フェニレン基を表す。 R^{17} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{16} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{16} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0059】(b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有す

る化合物を反応させる方法。

【0060】このような化合物としては特に限定されないが、一般式13に示される化合物等が挙げられる。



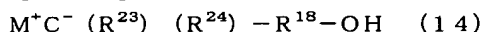
(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{18} は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

上記一般式13に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式14に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

【0061】

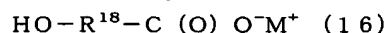


(式中、 R^{18} は上述したものと同様である。 R^{23} および R^{24} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{23} および R^{24} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{23} および R^{24} としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0062】(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式15等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式16等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。 $\text{HO}-\text{R}^{18}$

$-\text{O}^-\text{M}^+$ (15) (式中、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)

本発明では(a)~(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

【0063】また(c)~(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

<重合体(I)の末端官能基の導入③>上記③の方法について説明する。

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。 $\text{HO}-\text{R}'-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ (5) (式中、 R は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 R' は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)

一般式5で表される化合物としては特に限定されないが、 R の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

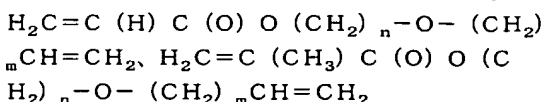
【0064】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

【0065】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

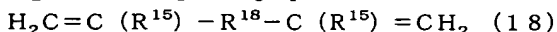
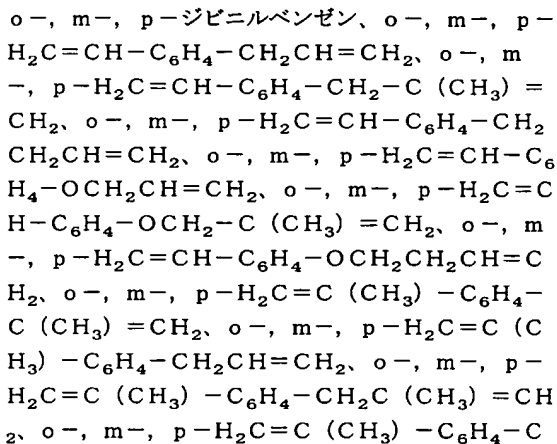
【0066】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物(b)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<重合体(I)の末端官能基の導入④>上記④の方法について説明する。

上記の各式において、 n は0～20の整数を表す。



上記の各式において、 n は1～20の整数、 m は0～20の整数を表す。

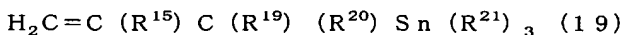


(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{18} は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式18に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

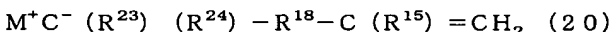
【0078】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たり導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

【0079】上記合成法(B)における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアル

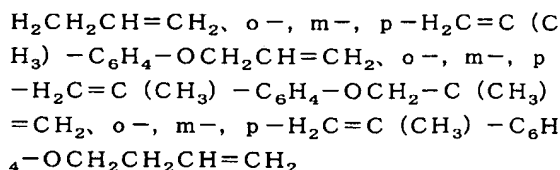


(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{19} および R^{20} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なっているともよい。 R^{21} は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。)

【0083】上記一般式19の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シク



(式中、 R^{15} 、 R^{18} 、 R^{23} および R^{24} は上述したものと同様である。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アン



上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。

【0075】なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0076】(A-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を過剰量反応させる方法。

【0077】このような化合物としては特に限定されないが、一般式18に示される化合物等が挙げられる。

ケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(B-a)～(B-d)の方法などを挙げることができる。

【0080】(B-a)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

【0081】このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式2のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

【0082】アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式19で示される化合物が好ましい。

ロヘキシル)錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

【0084】(B-b)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式20等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

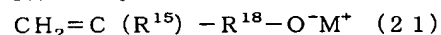
モニウムイオンを表す。)

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウ

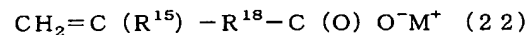
【0091】(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0092】金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0093】(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式21等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。

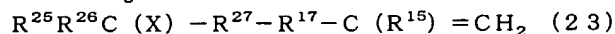
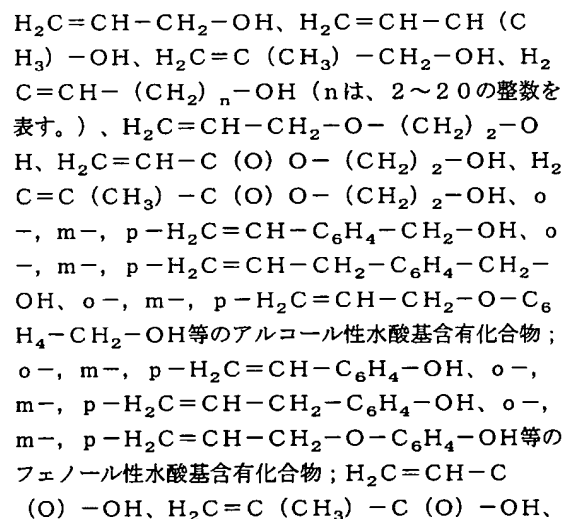


式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。



式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。

【0094】一般式21および22で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のような化合物：



式中、 R^{15} 、 R^{17} および X は上述したものと同様である。 R^{25} 、 R^{26} は水素または炭素数1～20のアルキル

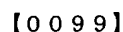
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、2～20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (m 及び n は、同一又は異なって、0～19の整数を表す。)、 o- 、 m- 、 p- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 o- 、 m- 、 p- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 o- 、 m- 、 p- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 o- 、 m- 、 p- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{C}(\text{H}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、0～13の整数を表す。))等のカルボキシル基含有化合物；等が挙げられる。

【0095】上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式21あるいは22のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式20のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

【0096】上記合成法(B)の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを(B-d)の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。(B-d)の方法の中では一般22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

【0097】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

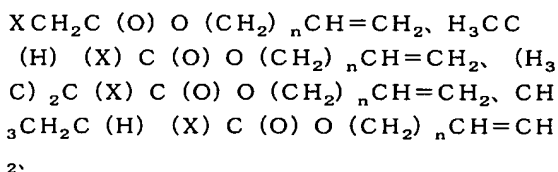
【0098】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式23に示す構造を有するものが例示される。



基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または他端において相互に連結したものを

表す。R²⁷は-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基を表す。

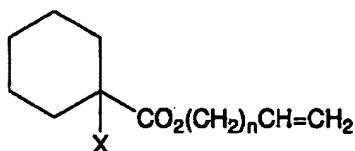
【0100】一般式23で表されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



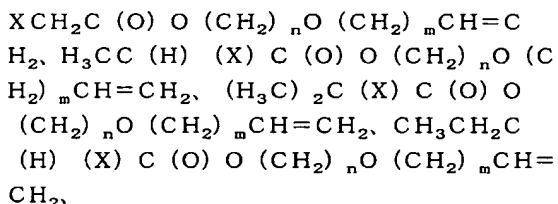
2、

【0101】

【化5】

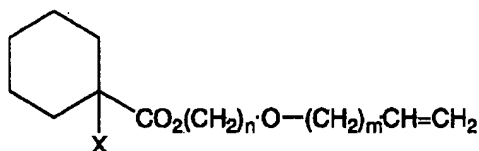


上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。

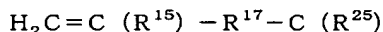


【0102】

【化6】



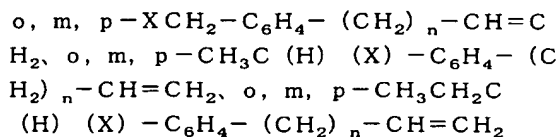
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1~20の整数を、mは0~20の整数を表す。



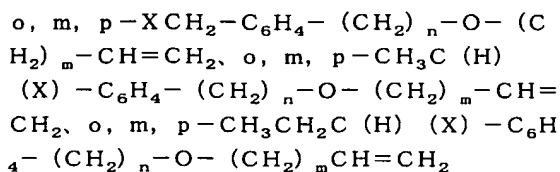
式中、R¹⁵、R¹⁷、R²⁵、R²⁶、Xは上述したものと同様である。R²⁸は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す。

【0104】R¹⁷は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R²⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R²⁵としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

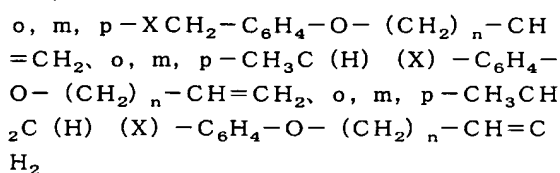
す。



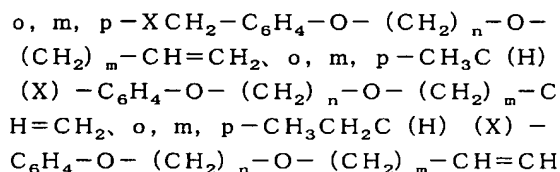
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1~20の整数を表し、mは0~20の整数を表す。



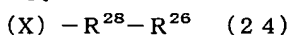
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0~20の整数を表す。



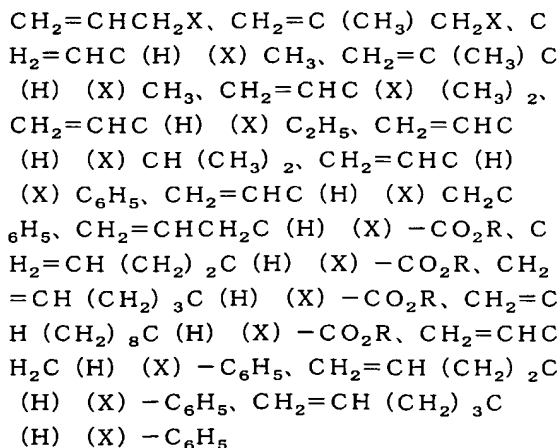
2

上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1~20の整数を表し、mは0~20の整数を表す。

【0103】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式24で示される化合物が挙げられる。

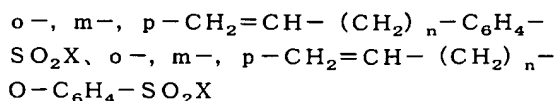


【0105】上記一般式24の化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

【0106】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

【0107】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン基、好ましくは一般式2で示されるハロゲン末端の重合体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0108】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

【0109】エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0110】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

【0111】上記合成法(C)の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(C-a)～(C-d)の方法などを挙げることができる。

【0112】なお、上記の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、後述する(D-a)～(D-i)の方法により得ることができる。

【0113】(C-a)水酸基を少なくとも1個有する

ビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

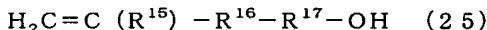
【0114】(C-b) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

【0115】(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0116】(C-d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

【0117】(C) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す(D-a) ~ (D-f) のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

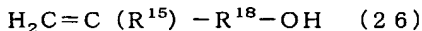
【0118】(D-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式25等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は上述したものと同様である。)なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0119】(D-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

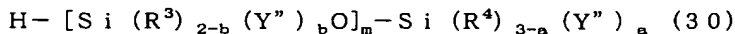
【0120】このような化合物としては特に限定されないが、一般式26に示される化合物等が挙げられる。



式中、 R^{15} および R^{18} は上述したものと同様である。

【0121】上記一般式26に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

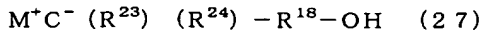
(D-c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あ



(式中、 R^3 および R^4 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}^{\prime})_3\text{Si}-$

るいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

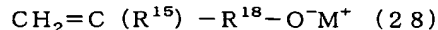
(D-d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式27に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



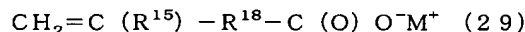
(式中、 R^{23} 、 R^{24} および R^{18} は上述したものと同様である。)

(D-e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0122】(D-f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式28等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式29等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。



式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。

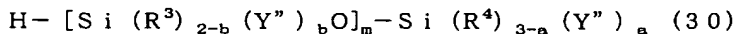
【0123】本発明では(D-a) ~ (D-b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(D-b)の方法がさらに好ましい。

【0124】また(D-c) ~ (D-f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(D-f)の方法がさらに好ましい。

ヒドロシリル化反応

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。

【0125】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式30で示される化合物が挙げられる。”



(R^{\prime} は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R^{\prime} は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 ま

たは R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする。) この内、 $m=0$ のものが好ましい。

【0126】 Y としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロシラン、特にジメチルクロシランが好ましい。

【0127】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるため、過剰量を用いるのが好ましい。ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0128】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0129】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl_3$, Ru

Cl_3 , $IrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PdCl_2 \cdot H_2O$, $NiCl_2$, $TiCl_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、

(A) 成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

【0130】ヒドロシリル化反応には、無溶媒でも溶媒を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるため好ましくない。

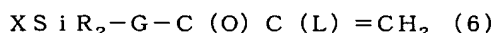
【0131】ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は0~250℃、好ましくは、20~150℃、最も好ましくは40~120℃で行われる。＜加水分解反応＞上記のようにして製造された重合体末端のシリル基の水酸基以外の加水分解性基含有を加水分解するとシラノール基に変換することができる。

【0132】加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、 Pd/C 触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる(J. Org. Chem., 31, 885 (1966)), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることができる。

【0133】加水分解性基がハロゲン基、特に塩素である場合には、限定はされないが、加水分解は一般に0~60℃において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

アクリル官能基の導入

本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体は、上記のように製造された少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)と、一般式6で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造することができる。



(式中、 R は1~14の炭素原子を有する炭化水素基または1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、 X は加水分解性基であり、 G は1~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、および L は水素原子または炭素数1~20の有機基より選択される)

一般式6において、限定はされないが、 G は $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ および $-CH_2CH(CH_3)CH_2O-$ から成る群より選択さ

れる式により表され、およびLは水素原子またはメチル基より選択されることが好ましい。

【0134】この反応において、Xは重合体（I I）のシラノール基と縮合してシロキサン（即ち、Si-O-Si）結合を形成することができる、または加水分解してSiOH基を形成することができる基である。そして一般式6で表される化合物又はその加水分解物は、シラノール官能性ビニル系重合体（I I）のSiOHと縮合してシロキサン結合を形成する。X基はシラノール官能性ビニル系重合体（I I）を製造するために使用された加水分解性基とヒドロシル基を併せ持つケイ素化合物と関連して前に述べた加水分解性基より選択される。好ましくはXは塩素であり、そして特に好ましいケイ素化合物は3-アクリルオキシプロピルジメチルクロシランまたは3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロシランかのいずれかである。

【0135】この反応は典型的に有機溶媒溶液（例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物）の中で行われる。この縮合のため用いられる反応温度は個々のX基に依存する。何故ならばある種のX基は室温で容易に反応するが、他の種のものは反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさへ必要とするからである。その要求される特定な組み合わせは当業者の知識の範囲内にあり、そして最適の組み合わせは型どおりの実験により容易に決定される。ある好ましい実施態様において、Xは塩素でありかつその後の反応は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミンの存在で行われる。この実施態様において、反応温度は好ましくは0~100℃である。

<<硬化性組成物の説明>>以下に本発明の上記において説明した重合体（I）とシアノアクリレート系化合物からなる硬化性組成物について説明する。

<シアノアクリレート>本発明におけるシアノアクリレート系化合物としては、特に限定されないが、一般的にシアノアクリレート系接着剤の主成分として用いられているものがあげられ、具体例としては、2-シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、n-プロピル、i-プロピル、アリル、プロパギル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、オキソノニル、n-デシル、n-ドデシル、2-エトキシエチル、3-メトキシブチル、2-エトキシ-2-エトキシエチル、ブトキシ-エトキシ-エチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ヘキサフルオロイソプロピル、メトキシエチル、プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、ブトキシエチル、ヘキシロキシエチル、2-エチルヘキシロキシエチル、ヘキシロキシエトキシエチル、2-エ

チルヘキシロキシエトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシプロポキシプロピル、メトキシプロポキシプロポキシプロピル、エトキシプロピル、エトキシプロポキシプロピル等のエステルがあげられる。

【0136】本発明に用いられる好ましいアルコキシアルキル2-シアノアクリレートは、メトキシエチル2-シアノアクリレートおよびエトキシエチル2-シアノアクリレートである。

<アニオン重合禁止剤>本発明においては、アニオン重合禁止剤を添加しても構わない。

【0137】用いられるアニオン重合禁止剤である三フッ化ホウ素錯塩の具体例としては次のようなものが挙げられる。すなわち、水、酢酸、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、フェノール、メチルスルフィド等と三フッ化ホウ素との錯塩が挙げられるが、これらに限られることはなく、また、これらは混合して使用することもできる。本発明に用いられるアニオン重合禁止剤としての三フッ化ホウ素錯塩のなかで本発明にとり好ましいものは、三フッ化ホウ素アルコール錯塩、三フッ化ホウ素エーテル錯塩である。本発明においてアニオン重合禁止剤の配合量は接着剤組成物に対し、50~100ppmであるのが好ましく、アニオン重合禁止剤の配合量が、50ppmより少ないと粘度劣化が起こりやすく、また、一方100ppmを越えると接着速度劣化が起こりやすいため十分な保存安定性が得られない。

<硬化促進剤>本発明においては、硬化促進剤を添加しても構わない。

【0138】本発明に用いられる硬化促進剤としては、クラウンエーテルおよびその類縁体（以下「クラウン化合物」という）およびポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体（以下「アルキレンオキサイド誘導体」という）が好ましく、それらの化合物のなかから選択された一種または二種以上が用いられる。上記硬化促進剤について以下に詳しく説明する。

クラウン化合物

クラウンエーテルの酸素原子は、環の内側に配列してその中央部またはその上下に金属イオンまたは有機イオンを配位結合によりとり込む性質がある。最も典型的なクラウンエーテルは18-クラウン-6（エチレンオキシドの環状6量体）である。ここで、18は環の員数を示し、6は酸素の員数を示す。代表的なクラウンエーテル化合物とその構造は、ケミカルレビュー誌記載の総説（James J. Christensen, Deibert J. Eatough, Reed M. Izatt, Chemical Reviews 1974, Vol. 74, No. 3, 351-384）に示されている。本発明においては、これらの化合物がすべて使用できるほか、これらの他にも、大環状ポリエ

ーテル構造を有する化合物であって金属イオンや有機イオンを選択的にとり込み得る構造のいわゆる広義のクラウン化合物であれば使用可能である。更に、クラウンエーテル類の酸素を、窒素、硫黄、りん、硼素等により一部又は全部置換した化合物、例えばジチア-15-クラウン等も、本発明のクラウン化合物として使用できる。また、クラウンエーテルのエチレン基の部分は必ずしもエチレン基のみに限られず、例えばベンゾ基、シクロヘキシル基、デカリル基、ナフト基、メチルベンゾ基、ブチルベンゾ基、ビニルベンゾ基、ブチルシクロヘキシル基、オキシシクロヘキサン基、メチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等によってその一部が置換されていてもよいし、或いはエチレン基の水素の一部がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アセチル基、フェニル基、オキシゲン基、フルオロ基によって置換された類縁体であってもよい。例えば、特開平5-331422号公報においてアニオン重合促進剤として開示されたクラウンエーテルおよびシラクラウン化合物は、すべて本発明の硬化促進剤として使用可能である。

ポリアルキレンオキサイド誘導体

本発明においては、特に限定されることなく各種のポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体を用いることができる。例えば、特公昭60-26513号公報、特公平1-43790号公報、特開昭63-128088号公報、特開平3-167279号公報に開示されているポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体はすべて使用可能である。その具体例としては次のようなものが挙げられる。

〔ポリアルキレンオキサイド〕ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1,3-プロピレングリコール、ポリトリメチレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリ3,3-ビス(クロロメチル)ブチレンオキサイド、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ1,3-ジオキサラン、ポリ2,2-ビス(クロロメチル)プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロックポリマー、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン、ホルムアルデヒド縮合体、アセトアルデヒド縮合体、トリオキサン重合体等。また、ポリエーテル型ウレタン硬化用ポリオールとして市販されている各種のポリアルキレンオキサイドも本発明の硬化促進剤として使用可能である。

〔ポリアルキレンオキサイド誘導体〕代表的なポリアルキレンオキサイド誘導体としては、上記ポリアルキレンオキサイドと酸とのエステル、上記ポリアルキレンオキサイドとヒドロキシ基含有化合物とのエーテル等が挙げられ、それらが好ましく用いられる。また、特開平4-

248886号公報に開示されている化合物、例えばイソシアネートエチルメタクリレートとポリエチレングリコールとの反応生成物等のポリアルキレンオキサイド誘導体も、本発明の硬化促進剤として好適に使用される。更に、それらに限定されることなく、分子末端に種々の置換基を有するもの、ポリアルキレンオキサイドの内部に他の結合部を有するもの等、分子内部にポリアルキレンオキサイド構造を有するものであれば本発明の硬化促進剤として使用可能である。上記エステルを構成しうる酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ピバリン酸、ペンタノイック酸、n-ヘキサノイック酸、2-メチルペンタノイック酸、n-オクタノイック酸、n-デカノイック酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、シクロヘキシルカルボン酸、シクロペンチルカルボン酸、シクロプロピルカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ナフテン酸、安息香酸、 β -ナフチルカルボン酸、p-トルエンカルボン酸、フランカルボン酸、p-クロロ安息香酸、モノクロル酢酸、シアノ酢酸、グリコール酸、乳酸、フェニルオキシプロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ブタンテトラカルボン酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、クエン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。そして、ポリアルキレンオキサイド誘導体としてのエステルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。〔1〕ポリエチレングリコールモノアルキルエステル、ポリエチレングリコールジアルキルエステル、ポリプロピレングリコールジアルキルエステル等(例えばアセテート、トリフルオアセテート、ラウレート、ステアレート、オレート、メタクリレート等のエステル)。

〔2〕ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、アジピン酸、トリメリット酸、イソシアネート化合物、リン酸、ケイ酸の、ポリアルキレンオキサイド付加物等(アルキレンとしては、例えばエチレン、プロピレン等)。〔3〕ポリオキシエチレンソルビタンエステル、テトラオレイン酸-ポリオキシエチレンソルビット、(ポリオキシアルキレン)ポリシラレート、(ポリオキシアルキレン)ポリホスフェート等(アルキレンとしては、例えばエチレン、プロピレン等)。また、上記エーテルを構成しうるヒドロキシ基含有化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルオクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、セシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、フェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、クレゾール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、p-クロロフェノール、レゾール、ビスフェノールA、2-クロロエタノール、エチレンシアンヒドリン、トリフ

ルオロエタノール、ベンジルアルコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。そして、ポリアルキレンオキサイド誘導体としてのエーテルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

〔1〕ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル等（アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等）。〔2〕ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等（アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ラウリル、セシル、ステアリル、オレイル等）；ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等（アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ラウリル、セシル、ステアリル、オレイル、パーフルオロアルキル等）。

〔3〕ポリエチレングリコールモノアリアルエーテル、ポリエチレングリコールジアリアルエーテル等（アリアルとしては例えばオクチルフェニル、ノニルフェニル等）。これらのポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体としては、その分子量が100～10000の範囲であるものが好ましい。これは、分子量100未満のものは硬化促進効果が少なく、また分子量が10000を超えると2-シアノアクリレートに溶解し難くなるので硬化促進効果が低下するためである。

【0139】本発明の接着剤組成物において硬化促進剤の好ましい添加量は、上記クラウン化合物を用いる場合には0.001～1%（より好ましくは0.01～0.1%）、上記アルキレンオキサイド誘導体を用いる場合には0.01～10%（より好ましくは0.1～1%）である。硬化促進剤の添加量が上記範囲未満では速硬化性が不十分となる場合があり、また添加量が上記範囲を超えると組成物の保存安定性が低下する恐れがある。

【0140】また、上記以外に使用可能な硬化促進剤としては、例えば特開昭59-64681号公報に記載の、分子中にポリスルフィド結合及びエーテル結合を有する環状イオウ化合物等が挙げられる。この環状イオウ化合物を硬化促進剤として用いる場合には、その添加量を0.001～5%（より好ましくは0.01～0.5%）とすることが好ましい。

<柔軟化剤>本発明においては、重合体（I）とは別に柔軟化剤を添加しても構わない。本発明に用いられる柔軟化剤としてはシアノアクリレート系接着剤の性能に格別な悪影響を及ぼさないものが挙げられ、具体的に以下の化合物が例示されるがこれらに限られるものではない。

可塑剤

リン酸エステル系として、リン酸トリブチル、リン酸トリ2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等があり、フタル酸エステル系として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルペンチル等があり、セバシン酸エステル系としてセバシン酸ジブチル、セバシン酸2-エチルヘキシル等があり、オキシ酸エステル系としてアセチルクエン酸エステル等が挙げられる。

多官能性化合物

アルコール残基としてのジペンタエリスリトール残基と酸残基としてのアクリル酸またはメタクリル酸残基を有するエステルとして、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-310；日本化薬株式会社製）およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製）、さらにはジペンタエリスリトールをカプロラクトンで変性した変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（市販品としてはKAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120；日本化薬株式会社製）等が挙げられる。アクリロイル基またはメタクリロイル基（以下両方合わせて（メタ）アクリロイル基といいそれに基づくエステルを（メタ）アクリレートという）を分子内に3個以上有する多官能性化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートおよびペンタエリスリトール変性ポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

ポリマー

ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。これらの内、好ましい柔軟化剤はフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリブチルである。本発明に用いられる柔軟化剤の2-シアノアクリレートへの配合量は、両者の合計量を基準にして、可塑剤が好ましくは5重量%～40重量%、更に好ましくは10重量%～30重量%である。可塑剤の配合量が、5重量%より少ないと柔軟性不良により十分な補強効果が得られず、一方40重量%を越えると接着速度の遅延および強度不良を引き起こす

ようになる。

<その他添加剤>本発明の硬化性組成物には、シアノアクリレート系硬化性組成物の常法に従い、所望成分として下記に示されるラジカル重合禁止剤、開始剤、増粘剤、その他の添加剤を適宜配合することができる。

ラジカル重合禁止剤

貯蔵安定性向上のためのラジカル重合禁止剤としては、例えばハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテル等が添加される。

開始剤

ラジカル開始剤としてハイドロパーオキシド、パーオキシエステル、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物が添加される。

増粘剤

増粘剤として、例えば、各種（メタ）アクリレートのホモポリマー或いはコポリマー、アクリルゴム、セルロース誘導体、シリカなどを溶解或いは分散して粘稠液或いはゲル性を有する液とすることもできる。

その他

その他染料および顔料、希釈剤等を配合することもできる。

<<用途>>本発明による硬化性組成物は、好ましくは接着剤、特に瞬間接着剤に用いられるが、限定されるものではない。速硬化性の硬化物として、様々な用途に使用可能である。

【0141】本発明の硬化性組成物の硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、上記の接着剤以外に、シーリング材、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0142】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるGPC測定は、クロロホルムを移動相としてポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値で求めた。

製造例1

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2, 5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸ブチルを重合し、数平均分子量10900、分子量分布1.12の両末端に臭素基を持つポリ（アクリル酸ブチル）を得た。この重合体20.0gに、メタクリル酸カリウム塩1.64gを加え、室温で2日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル（50mL）で希釈し、不溶物を濾過した。濾液を更に酢酸エチル（150mL）で希釈し、水およびブラインで洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、両末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を得た。重合体1分子当たり導入されたメタクリロイル基は ^1H NMR分析により1.52個であった。

実施例1

製造例1で得られた重合体と、市販のシアノアクリレート系瞬間接着剤とを混合し、空气中にさらしたところ、硬化した。硬化物は柔軟性を有していた。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含有することにより、一般的に固くてもろいシアノアクリレート系硬化物に柔軟性、さらにはゴム弾性を付与することができる。さらに、本発明の重合体は、好ましくはリビングラジカル重合特に好ましくは原子移動ラジカル重合によって製造されるため、上記のような重合体をよりよく制御して製造することができる。このような特性を有する瞬間接着剤は従来のものより更に多くの用途において幅広く利用され、各種産業界のみならず、一般家庭においても利用することが出来る非常に有効なものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

(C O 8 F 290/02

220:50)

F ターム(参考) 4J015 EA00
4J027 AA02 AA08 AF01 AF05 AG12
CB03 CD09
4J100 AB02P AB03P AB04P AB07P
AB08P AC26P AC27P AJ02P
AJ09P AK32P AL03P AL04P
AL05P AL08P AL09P AL11P
BA03P BA05P BA08P BA29P
BA56P BA77P BB18P BC04P
BC43P HA08 HA21 HA55
HA61 HB14 HB20 HB39 HB42
HC04 HC28 HC43 HC63 HC85
HD07